

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
ACCESSION NUMBER: 1976-18322X [10] WPIX
TITLE: Crosslinking agent for epoxy resins - prep'd. by reacting
maleic anhydride with alkenyl aromatic hydrocarbons.
DERWENT CLASS: A21 A60
PATENT ASSIGNEE(S): (PETR-R) PETROCHEM PROCESSES
COUNTRY COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
SU---448742	A	19750825	(197610)*				<--

PRIORITY APPLN. INFO: 1971SU-1685950 19710721
INT. PATENT CLASSIF.: C08G-045-04

BASIC ABSTRACT:

SU 448742 A UPAB: 19930901
The proposed agent (I), which is based on copolymerising a 1:1-1.5 molar
mixt. of alkenylaromatic cpd (II) (mol wt. 1000-200,000): maleic anhydride
(III), has at least 3 anhydride groups per molecule and is added to
compsn. in copolymer: resin ratio 5-95:95-5. (I) is styrene,
vinyl-toluene, alpha-methylstyrene, allyl-toluene, allyl-naphthalene,
1-phenylbuten-2, alkenylphenylvinylphenol, isopropenylphenol, allyl phenol
or butenyl phenol. (I) is added to epoxy resin as soln. in lower ketone
before heating 0.5-350 mins at 30-250 degrees C to give the props:
adhesion to metal 200-250 kg. sec/cm²; non-deformed under 200 g. load
below destruction temp; thermal destruction initiated at 290-300 degrees C
in deep vacuum.

FILE SEGMENT: CPI

FIELD AVAILABILITY: AB

MANUAL CODES: CPI: A04-C01; A04-F05; A05-A01B; A08-D02

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 448742

(61) Зависимое от авт. свидетельства —

(22) Заявлено 21.07.71 (21) 1685950/23-5

с присоединением заявки № —

(32) Приоритет —

Опубликовано 25.03.75. Бюллетень № 11

Дата опубликования описания 25.08.75

(51) М. Кл. С 08г 45/04

(53) УДК 678.643(088.8)

(72) Авторы
изобретения

С. М. Алиев, Ш. Т. Ахмедов, М. Р. Байрамов и С. Г. Алиева

(71) Заявитель

Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева

ВПТБ
ФОНД ЗНАНИЙ

(54) ТЕРМОРЕАКТИВНАЯ ЭПОКСИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

1

Изобретение относится к области получения термореактивных композиций на базе эпоксидных смол.

Известна эпоксидная композиция, содержащая низкомолекулярную эпоксидную диановую смолу и в качестве отвердителя продукт взаимодействия малеинового ангидрида (МА) с алкинил-ароматическим соединением (AAC), например стиролом. Отвердитель является бисаддуктом МА и стирола (2 мол. МА + 1 мол. стирола), который получают взаимодействием исходных продуктов в бензоле в присутствии ингибитора полимеризации — пиридиновой кислоты.

Однако получение этого отвердителя связано с рядом технологических трудностей, а использование его в качестве отвердителя требует одновременного применения катализатора, например бензилдиметиламина, и осуществляется при 100—180°C в течение 24—33 час. Кроме того, отверженная отливка обладает механическим постоянством формы до 232°C.

Цель изобретения — упрощение технологии отверждения композиции и улучшение термо-механических свойств готового полимера.

Для этого в предлагаемой термореактивной композиции в качестве отвердителя используют сополимер МА и AAC молекулярного веса 1000—200 000 с числом ангидридных групп в

2

молекуле не менее трех при соотношении сополимера и смолы, равном 5—95:95—5. В качестве такого сополимера могут быть использованы сополимеры МА с алкинилароматическим углеводородом — стиролом, винилтолуолом, α -метилстиролом, аллилтолуолом, аллилнафтилином, 1-фенилбутеном-2- или алкинилфенолом-винилфенолом, изопропенилфенолом, аллилфенолом, бутенилфенолом.

Сополимер алкинилароматического соединения и малеинового ангидрида (мольное соотношение 1:1—1,5) получают сополимеризацией указанных мономеров в блоке или в растворе с применением 0,05—2% свободнорадикальных инициаторов, например органических перекисей (перекиси трет-бутила, гидроперекиси кумола), динитрила азодизомасляной кислоты и т. д. Эпоксидную смолу и полимер берут в соотношении 5—95:95—5.

Композицию готовят следующим образом. Смешивают сополимер с раствором эпоксидной смолы в низших кетонах, например в ацетоне, после чего растворитель удаляют, а смесь сополимера и эпоксидной смолы нагревают в массе или на подложке при 30—250°C в течение 0,5—350 мин. Получают сшитый продукт практически не содержащий растворимой части и имеющий следующие характеристики:

Адгезия к металлу (на сдвиг), кгс/см ²	200—250
Твердость, кг/мм ² по Бринеллю H_B	6,6
по Роквеллу H_R	13
Теплостойкость по Вика, °C	70—80
Механическое постоянство при нагревании и нагружении 200 г цилиндрического образца	Не деформируется до т. разл.
Начало термической деструкции в глубоком вакууме, °C	290—300
Водопоглощение за 24 час, %	0,001—0,02.

Предлагаемые композиции могут быть использованы для получения армированных пластиков, например стеклопластиков, сухим способом, предусматривающим пропитку армирующего материала смесью эпоксидных смол и нелетучего (олигомерного или полимерного) отвердителя из их раствора, например, в ацетоне.

Показатели стеклопластиков, полученных на основе сополимеров и смолы следующие:

Пределы прочности на изгиб, кг/см ²	3800—4416
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, ом	$1,10 \cdot 10^{13}$ — $1,97 \cdot 10^{13}$
Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см	$1 \cdot 10^{14}$ — $1,25 \cdot 10^{13}$
Угол диэлектрических потерь при частоте 10^6 Гц	0,0100.

Пример 1. Композицию, состоящую из 5 вес. % эпоксидной смолы (ЭД-6) и 95 вес. % сополимера малеинового ангидрида и стирола с мол. весом 200 тыс. отверждают при 150°C в течение 1 час.

Характеристики отверженной композиции следующие:

Предел прочности, кг/см ² при статическом изгибе	1180
при сжатии	1300
Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²	15
Твердость по Бринеллю, кг/см ²	25
Теплостойкость по Мартенсу, °C	250.

Пример 2. Композицию, состоящую из 95 вес. % эпоксидной смолы (ЭД-6) и 5 вес. % сополимера малеинового ангидрида со стиролом с молекулярным весом 150 тыс., отверждают при 160°C в течение 10 час. Отверженная композиция имеет следующие характеристики:

Предел прочности, кгс/см ² при статическом изгибе	1200
при сжатии	1000
Твердость по Бринеллю, кг/см ²	20
Теплостойкость по Мартенсу, °C	160

Водопоглощение, %

Пример 3. Композицию, состоящую из 5 вес. ч. эпоксидной смолы (ЭД-5) и 25 вес. ч. аллилнафтилина с мол. весом 3,5 тыс., отверждают при 150°C в течение 1 час.

Характеристики отверженной композиции следующие:

Адгезия к металлу (на сдвиг), кг/см ²	120
Твердость, кг/мм ²	89
Теплостойкость по Вика, °C	185.

Пример 4. Композицию, состоящую из 95 вес. % эпоксидной смолы (ЭД-6) и 5 вес. % сополимера малеинового ангидрида с изопропенилфенолом с мол. весом 1 тыс., отверждают при 160°C в течение 5 час. Отверженная композиция имеет следующие характеристики:

Адгезия к металлу (на сдвиг), кг/см ²	250
Твердость, кг/мм ²	3
Теплостойкость по Вика, °C	175.

Пример 5. Композицию, состоящую из 66,6 вес. % эпоксидной смолы (ЭД-6) и 33,4 вес. % сополимера малеинового ангидрида и аллилбензола с мол. весом 4,5 тыс., отверждают при 130°C в течение 2 час. Отверженная композиция имеет следующие характеристики:

Степень сшивки, %	100
Адгезия к металлу (на сдвиг), кгс/см ²	250
Твердость, кг/мм ² по Бринеллю H_B	7
по Роквеллу H_R	13
Теплостойкость по Вика, °C	87
Водопоглощение за 24 час, %	0,002.

Пример 6. Композицию, состоящую из 66,6 вес. % эпоксидной смолы (ЭД-6) и 33,3 вес. % сополимера α -метилстирола с малеиновым ангидридом с мол. весом 15 тыс., отверждают при 150°C в течение 1 час.

Характеристики отверженной композиции следующие:

Степень сшивки отверженного продукта, %	87
Адгезия к металлу (на сдвиг), кгс/см ²	220—225
Твердость по Бринеллю, кг/мм ²	6
Теплостойкость по Вика, °C	82
Водопоглощение за 24 час., %	0,002.

Пример 7. Композицию, состоящую из 86 вес. % эпоксидной смолы (ЭД-6) и 14 вес. % сополимера бутенилтолуола с малеиновым ангидридом с мол. весом 1,5 тыс., отверждают при 140°C в течение 3 час.

Характеристики отверженной композиции следующие:

Степень сшивки отверженного продукта, %	86
Адгезия к металлу (на сдвиг), кгс/см ²	230—240
Твердость по Бринеллю, кг/мм ²	6
Теплостойкость по Вика, °C	80
Водопоглощение за 24 час., %	0,006.

Предмет изобретения

1. Термореактивная эпоксидная композиция, содержащая низкомолекулярную эпоксидную диановую смолу и отвердитель — продукт взаимодействия малеинового ангидрида с алкенилароматическим соединением, отличающаяся тем, что, с целью упрощения технологии отверждения композиции и улучшения качества готового полимера, в качестве отвердителя применен сополимер малеинового ангидрида с алкенилароматическим соединением молекулярного веса 1000—200 000 с числом ангидридных групп в молекуле не менее трех

при соотношении сopolимера и смолы, равном 5—95:5.

2. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что в качестве отвердителя применен сополимер малеинового ангидрида с алкенилароматическим углеводородом — стиролом, винилтолуолом, α -метилстиролом, аллилтолуолом, аллилнафталином, 1-фенилбутеном-2.

3. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что в качестве отвердителя применен сополимер малеинового ангидрида с алкенилфенолом-винилфенолом, изопропенилфенолом, аллилфенолом, бутенилфенолом.

Составитель О. Цыпкина
 Редактор К. Вейсбейн Техред З. Тараненко Корректор Н. Аук
 Заказ 1989/1 Изд. № 578 Тираж 496 Подписано
 ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР
 по делам изобретений и открытий
 Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Сапунова, 2